

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-41674

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl.⁶
C 25 B 11/04
9/00

識別記号 Z
府内整理番号 304

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-175386

(22)出願日 平成6年(1994)7月27日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 橋本 勉

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 山下 晃弘

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 村上 信明

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 酸素発生電極

(57)【要約】

【目的】 高温水蒸気電解あるいは固体電解質酸素ポンプなどの電気化学セルにおける酸素発生電極に関する。

【構成】 酸素イオン伝導性固体電解質である Y_2O_3 安定型 ZrO_2 の片側を陽極として酸素発生電極を、他側に陰極を設けた水蒸気電解セルあるいは酸素ポンプセルにおいて、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0, 1 \sim 0, 4$) に Y_2O_3 安定型 ZrO_2 を40~60重量%混合した材料から構成されてなる酸素発生電極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素イオン伝導性固体電解質である Y_2O_3 安定型 ZrO_2 の片側に陽極として酸素発生電極を、他側に陰極を設けた水蒸気電解セルあるいは酸素ポンプセルにおいて、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1 \sim 0.4$) に Y_2O_3 安定型 ZrO_2 を 40 ~ 60 重量% 混合した材料から構成されてなることを特徴とする酸素発生電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高温水蒸気電解あるいは固体電解質酸素ポンプなどの電気化学セルにおける酸素発生電極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 高温水蒸気電解セルの作動原理を図4に示す。高温水蒸気電解セルは酸素イオン伝導性の固体電解質の両側に多孔質の電極が位置する構造からなる。一般に構成部材には固体電解質として Y_2O_3 を数mol 1% 固溶した ZrO_2 が使用され、電極にはPtや導電性セラミックスが使用される。このセルを 900°C ~ 1000°C の高温に加熱し、片方の電極に水蒸気を送り、もう一方の電極に空気を送り込み、両極間に電圧を印加すると、陰極表面で水蒸気が電気分解されて水素ガスを発生する。酸素原子はイオンとして電解質中を移動し、陽極表面で酸素ガスとなる。また、酸素ポンプは高温水蒸気電解セルと同様の構造であり、陰極側から陽極側に酸素を移動することで、ある一定の酸素分圧を連続的に保つことが可能である。

【0003】 高温水蒸気電解および酸素ポンプの効率はセルの内部抵抗の大きさによって決まる。つまり同じ電圧をセルにかけたとき、内部抵抗が小さいセルほど過電圧が低く、大電流を流すことができる。過電圧は電解質中の酸素イオン抵抗や電極中の電気抵抗による抵抗過電圧と電極反応による反応過電圧の2つに分けられ、ともに電極材料の性能およびその製造方法に大きく依存する。

【0004】 これらの装置の陽極、すなわち酸素発生電極の材料は空気などの酸化雰囲気中で 900 ~ 1000 °C にさらされるため、一般に白金や導電性セラミックスが使用されている。電極の製膜法としてスパッタリング法、CVD法、固相焼結法などがあるが、生産コストの面から固相焼結法が有利といえる。固相焼結法とは材料粉体のスラリー（あるいはペースト）を高温で直接電解質上に焼き付ける方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 酸素発生電極に要求される性能として以下の二点が挙げられる。

- ① 反応過電圧による抵抗や電気抵抗（接触抵抗も含む）が小さい。（0.5 Ω · cm 以下）
- ② 長時間使用しても抵抗が変化しない。

白金を使用した酸素発生電極の反応過電圧は十分に低いが、原料コストが高いという問題がある。一方、導電性セラミックスとしては $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ などのペロブスカイト型酸化物が使用されることが多いが、通電によって電極が剥離しやすく、この結果として抵抗が上昇する傾向がある。このような劣化現象は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ をアノード（酸素発生電極）として使用したときのみ起こり、カソード（燃料電池の空気極）として使用したときは起こらない。電極が劣化する原因は固体電解質／電極界面で発生する酸素ガスによる応力や界面付近の酸素分圧の上昇に伴う化学変化などが考えられているが、十分に解明されていない。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは高温水蒸気電解あるいは酸素ポンプ用の酸素発生電極において、電極材料と性能の関係について研究を行ってきた。その結果、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の粉体に Y_2O_3 安定型 ZrO_2 の微粉体を混合して製膜した電極は過電圧が低いうえに、耐久性も向上できることの知見を得た。本発明はこの知見に基づいて完成されたものであって、酸素イオン伝導性固体電解質である Y_2O_3 安定型 ZrO_2 の片側に陽極として酸素発生電極を、他側に陰極を設けた水蒸気電解セルあるいは酸素ポンプセルにおいて、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1 \sim 0.4$) に Y_2O_3 安定型 ZrO_2 を 40 ~ 60 重量% 混合した材料から構成されてなることを特徴とする酸素発生電極である。

【0007】 固体電解質型燃料電池の空気極材料に関しては、 LaSrMnO_3 に Y_2O_3 安定型 ZrO_2 を 0 ~ 30 重量%（望ましくは 10 ~ 20 重量%）混合することで電極の抵抗を下げるものがある。（特開平3-201369号公報）しかしこれらの材料を高温水蒸気電解あるいは酸素ポンプの酸素発生電極に使用しても、耐久性が低く、数時間の通電で剥離するため実用できないことが判った。耐久性がよく、反応過電圧が十分に低い酸素発生電極を得るには Y_2O_3 安定型 ZrO_2 を 40 ~ 60 重量% 添加する必要がある。

【0008】 本発明の酸素発生電極は導電材料としてペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を使用している。この材料は Sr の固溶量が多いほど導電率が高くなることが判っているが、 x が 0.4 以上になるとペロブスカイト型酸化物以外の複合酸化物が現れることが報告されているため、（横川晴美ら、『電気化学』58, No. 2 (1990), p. 162 ~ 171）、 $x=0.1 \sim 0.4$ が適当である。また酸素発生電極の添加材料は酸素イオン伝導性の固体電解質である Y_2O_3 安定型 ZrO_2 の粉体が使用される。酸素イオン導電性を上げるために通常 8 mol 1% Y_2O_3 を添加した Y_2O_3 安定型 ZrO_2 が使用される。

【0009】

【作用】 本発明によるペロブスカイト型酸化物粉体と固

体電解質粉体の混合材料は焼成時に固体電解質基板と強固に接着するため、通電による剥離を抑制することができる。剥離を抑制することで酸素発生電極の性能変化が少くなり、耐久性が向上する。また表1に示すように固体電解質基板と酸素発生電極の材料の間にはわずかな熱膨張率差が存在するため、昇温・降温を繰り返すと、熱応力で電極が剥離しやすくなるが、酸素発生電極中に表

固体電解質を分散させることで熱応力を緩和して剥離を抑制することができる。さらに、電解質と電極の接触面積を大きくすることにより、水蒸気電解あるいは酸素ポンプの作動時に固体電解質／電極界面近傍で発生する過電圧が下がり、性能が向上する。

【表1】

1

物 質 名	熱膨張率 (K^{-1})
イットリア安定型ジルコニア (YSZ : Y=8wt%)	$1.0. 0 \times 10^{-6}$
$La_{0.9} Sr_{0.1} MnO_3$	$1.0. 7 \times 10^{-6}$

【0010】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。

【0011】(実施例1～2および比較例1, 2, 3) 本発明の一材料である $La_{0.9} Sr_{0.1} MnO_3$ の合成は硝酸塩水溶液の熱分解法で行った。まず La 、 Sr 、 Mn の各硝酸塩をそれぞれ 0.9 mol 、 0.1 mol 、 1 mol 秤量し、蒸留水2リットル中に完全に溶解するまで攪拌して硝酸塩水溶液を調製した。この水溶液を蒸発皿に移し、空気中で 50°C 、5時間加熱して蒸発乾燥した後、 500°C で5時間の仮焼を行った。仮焼粒子をポールミルで12時間粉碎した後、 $800\sim1200^\circ\text{C}$ で10時間本焼成を行った。仮焼および本焼成はいずれも空気中で行った。本焼成後の試料を再びポールミルで12時間粉碎し、平均粒径 $0.5\sim2\mu\text{m}$ (SEM観察による) のペロブスカイト酸化物粉体を得た。

【0012】こうして得たペロブスカイト酸化物粉体に添加剤として平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ (SEM観察による) の YSZ 粉体を 40 および 60 重量% 加え、有機溶剤 (テルピネオール 80 重量% とエチルセルロース 20 重量% の混合材料) 中にロールミルで十分に分散させてスラリー化した。(実施例1, 2) また比較例として YSZ 粉体を添加しないスラリーと 10 および 20 重量% 混合したスラリーを調製した。(比較例1, 2, 3) 材料粉体と有機溶剤の割合は重量比で 1 : 1 とした。スラリーを電解質基板上に塗布し、室温で 12 時間乾燥させ、さらに乾燥機中で約 1 時間 $50\sim100^\circ\text{C}$ に保持してテルピネオールを蒸発させた。この電解質基板を電気炉に移し、空気中で $1200\sim1300^\circ\text{C}$ 、2 時間焼成した。

【0013】(比較例4) 市販の白金粉体に YSZ 粉体を 10 重量% 混合してスラリー化し、上記と同様の方法で白金電極を成膜した。焼成後、電極膜の裏側に対極、側面に参照極を白金ペーストで作製し、各電極を白金メッシュと白金リード線で集電した。図3に測定用セルの構造を示す。反応過電圧の測定はセルを 1000°C に保持し、電流遮断法で行った。電流遮断法とはセルに流れている電流を瞬間に遮断し、その時の電圧変化から反応に伴う過電圧とオーム性抵抗に伴う過電圧を定量化する測定法である。また電極性能の耐久試験は測定極にプラス、対極にマイナスの電圧をかけて $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ の電流を流し続け、参照極に対する測定極の電位を記録することで行った。

【0014】表2に実施例および比較例で示した各電極に $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ の電流を通電したときの反応過電圧の測定値である。図1に $La_{0.9} Sr_{0.1} MnO_3$ 電極中の YSZ 粉体の混合量と各電極の反応過電圧の関係を示す。また図2に酸素発生電極に、 $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ の電流を通電したときの参照極に対する酸素発生電極電位の経時変化を示す。図2の電位は酸素発生電極の反応過電圧と固体電解質の抵抗過電圧の合計であり、YSZ 微粉体の添加量が少ない電極は通電時間とともに電極が劣化して反応過電圧が上昇していることが判る。これらの結果から、長時間にわたって $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ 通電時の反応過電圧を 100 mV 以下 (内部抵抗 : 0.5Ω 以下) に抑えるためには、 $La_{0.9} Sr_{0.1} MnO_3$ 電極に添加する YSZ 微粉体の量を 40 ～ 60 重量% 程度にすればよいことが判明した。

【表2】

表 2

	導電性材料 (重量%)	添加材料 (重量%)	初期反応過電圧 (mV) *	通電後反応過電圧 (mV) **
実施例 1	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (60)	YSZ (40)	26	31
実施例 2	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (40)	YSZ (60)	90	82
比較例 1	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (100)	YSZ (0)	284	電極剥離のため 測定不可
比較例 2	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (90)	YSZ (10)	150	550
比較例 3	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (80)	YSZ (20)	94	436
比較例 4	Pt (90)	YSZ (10)	41	43

* 通電開始時における $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ 通電時の反応過電圧** $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ で 12 時間通電後の $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ 通電時の
反応過電圧

【0015】

【発明の効果】本発明により、白金系よりも安価な材料によって低過電圧で耐久性のよい電極が作製できる。またスラリーコーティングで電極を成膜するため、CVD や PVDなどの成膜法に比べて設備投資および製造コストが低く、自動化が容易で大量生産に適している。

【図面の簡単な説明】

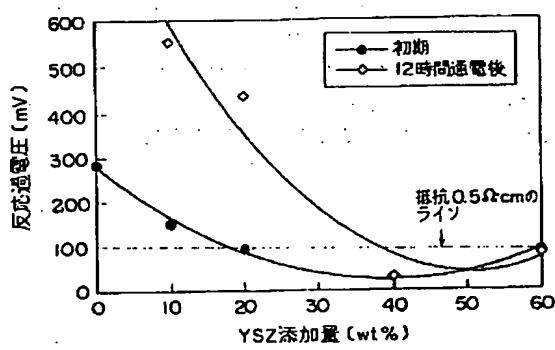
【図1】電極中の YSZ 粉体の添加量と電流一反応過電圧特性の関係図表。

【図2】電極中の YSZ 粉体の添加量と $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ 通電時の過電圧の経時変化を示す図表。

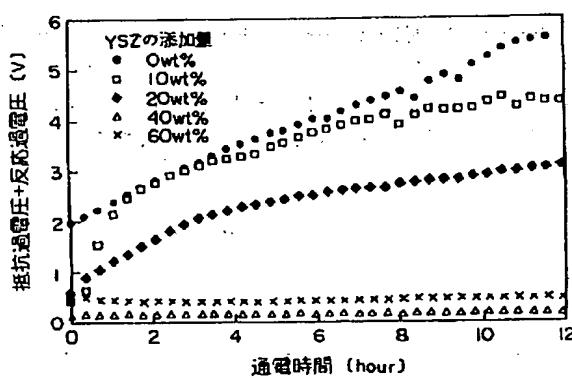
【図3】電極性能測定に使用したセルの構造図。

【図4】高温水蒸気電解セルの原理図。

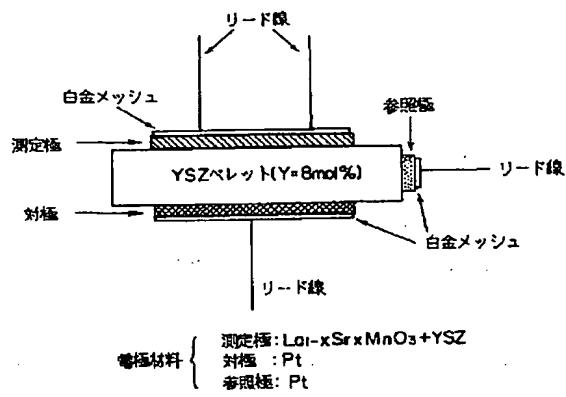
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

